

Dialog eLink: [Order File](#)
[History](#)

Ceramic electronic component mfr. - by selectively coating ceramic substrate with paste contg. silver cpd., heat treating, etc.

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

Patent Family (2 patents, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 56146221	A	19811113	JP 198050605	A	19800416	198152	B
JP 1988004332	B	19880128	JP 198050605	A	19800416	198808	E

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 198050605 A 19800416

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 56146221	A	JA	6		

Alerting Abstract: JP A

Paste contg. a Ag cpd. is selectively printed on desired portions of a ceramic substrate, and heat-treated at 350-850 deg.C to form Ag particle layers of thickness less than 1 micron. The Ag particle layers are subjected to displacing treatment in a soln. contg. Pd to Pt ions. The Ag particle layers obtd. are electroless-plated with Ni, Co or Cu to form metal electrodes.

Pref. the Ag cpd. is AgNO₃, Ag₂CO₃, silver acetate or silver cyanide. The soln. contg. Pd or Pt ions is pref. prepd. by dissolving PdCl₂ or H₂PtCl₆.6H₂O in water or alcohol. Specifically, paste is produced by mixing AgNO₃, cellulose as a binder and butyl carbitol as a solvent.

Stability of metal electrodes on an electronic part is improved. and cost of the electrodes is reduced to 1/10-1/20.

International Classification (Additional/Secondary): H01C-017/28, H01C-007/10, H01G-001/01,

H01G-004/12, H01L-021/28, H01L-041/22

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication Number: JP 56146221 A (Update 198152 B)

Publication Date: 19811113

Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU)

Language: JA (6 pages)

Application: JP 198050605 A 19800416 (Local application)

Original IPC: H01C-7/10 H01C-17/28 H01G-1/01 H01G-4/12 H01L-21/28 H01L-41/22

Current IPC: H01C-7/10 H01C-17/28 H01G-1/01 H01G-4/12 H01L-21/28 H01L-41/22|JP 1988004332 B (Update 198808 E)

Publication Date: 19880128

Language: JA

Application: JP 198050605 A 19800416

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2280616

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—146221

⑬ Int. Cl.³
H 01 G 4/12
H 01 C 7/10
17/28
H 01 G 1/015
H 01 L 41/22
H 01 L 21/28

識別記号

庁内整理番号

2112—5E
6918—5E
6730—5E
2112—5E
7131—5F
7638—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ セラミック電子部品の製造方法

⑯ 特 願 昭55—50605

⑰ 出 願 昭55(1980)4月16日

⑱ 発 明 者 多木宏光

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 佐藤紀哉

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 発 明 者 小川誠

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉑ 発 明 者 本城克彦

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉒ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉓ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック電子部品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック基板の必要箇所に銀化合物を含むペーストを付与し、その後350℃〜450℃範囲内の温度で熱処理を施して、前記セラミック基板上に1μmを越えない厚さの金属銀粒子層を形成し、その後、PdまたはPtの少なくともいずれか一方のイオンが含まれている溶液中で置換処理を施し、さらに無電解メッキをしてニッケル、コバルトまたは銅の金属電極を形成することを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。

(2) セラミック基板としてあらかじめ表面を粗面化してなる基板を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のセラミック電子部品の製造方法。

(3) 銀化合物を含むペーストを、印刷法または吹付法により、セラミック基板の面にその周縁部

分を残して他の部分に塗布することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のセラミック電子部品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は諸特性の安定したセラミック電子部品を容易にかつ安価に製造することができる方法に関するものである。

従来から、誘電体素子や圧電素子、半導体素子等の機能特性を利用したセラミック電子部品の電極には、磁器素体の表面にAg、Ag-Pd、Ag-Pt、Ag-Ni等の貴金属を主体とした焼付電極が使用されている。しかし、近年の貴金属の価格高騰に伴い、メッキによる電極の形成法が種々開発されつつある。しかしながら、これら方法にも多くの欠点がある。たとえば、セラミック素体表面にガラスフリットが含まれている焼付銀電極を形成し、その後ニッケル電極または銅電極を電解メッキ法等により形成することも可能であるが、この方法には、焼付金属層表面が粗面で多くの小孔が存在しているために、メッキ処理の際にメッキ液

がこの小孔内部に浸透し、焼付金属層とセラミック素体の付着強度を劣化させるという欠点があった。他の方法としては無電解ニッケルメッキ法が用いられており、これは最初に塩化銅と塩化パラジウムを化学的反応させて、素体表面に触媒活性化処理を施すことが一般的であった。しかし、この方法にはセラミック電子部品用の電極として使用する場合に多くの問題がある。すなわち、電極材料や関連材料の種類および取付方法によって引張強度が低下する（銀焼付け電極に比べて低く低下）だけでなく、電極の特性寿命試験による特性劣化等がいちじるしく劣化するものであった。たとえば、セラミック電子部品素体に無電解ニッケルメッキ方法は、その工法の性質上、基板金属表面上に形成されやすく、その場合には周側面のメッキ膜を研削除去して対向電極を形成するのであるが、治具耐電圧距離が基板の厚みで決定され、電極周端部における電界の集中によって熱破壊が起りやすく、基板をあまり薄くすることができなかった。また、これらの方法に代え

て部分メッキ法の使用も考えられる。これは、セラミック素体表面に所要パターン金属層を形成するに際し、あらかじめセラミック素体表面の所要箇所メッキレジストを付与しておき、ついでその表面を活性化し、メッキを施してセラミック素体表面に金属層を形成する方法である。これ以外にも、真空蒸着法やフォトリソ法等種々の方法があるが、いずれの方法によってもセラミック電子部品用電極としては満足する結果が得られていない。すなわち、従来から知られているメッキ付与方法では、メッキの密着性が悪く、特にまた、コンデンサを例にとった場合、小型化を目的としたコンデンサの素体厚みは0.1~0.3mmと薄く、その直径が4.0~1.6mmと種々あり、量産性を考慮した場合、実施困難なものであった。さらに容量値を少しでも大きく得るために、素体の対向する二つの面全体にそれぞれ電極を形成した場合には、上述したように寿命特性が極度に悪く、信頼性上から微細面の電極を設ける必要があった。

本発明は、このような従来の方法にあった数多くの欠点を除去し、寿命特性がいちじるしく安定しているセラミック電子部品の製造方法を提供するものである。すなわち、本発明の方法はセラミック基板の必要局部箇所にAg化合物を含むペーストを付与し、その後、非酸化性雰囲気中で熱処理を施し、基板上に1.0μmを越えない厚さの金属微粒子層を析出させ、その後、PdまたはPtイオンの少なくともいずれか一方が含まれている溶液中で置換処理してから、無電解メッキにより、ニッケル、コバルト、銅の電極を形成するものである。この方法によって得られた電極は、従来の焼付銀電極法によって得られた電極に比べて非常に良好な特性を有し、十分な機能を得ることができるものである。

以下、本発明の方法について、実施例をあげて説明する。

まず、圧電体基板としては $Pb(Mg, Nb)_2O_7$ — $PbTiO_3$ — $PbZrO_3$ 系の素体を、また、誘電体セラミック基板としては $BaTiO_3$ — $BaZrO_3$ —

$PbTiO_3$ — Bi_2O_3 — TiO_2 系の素体をそれぞれ用いた。それらの厚みは0.16~1.3mm、直径4~12mmである。これら基板の全面に、あるいは両面に1mmの線（端面部）が残るようなマスクを用い、吹付法または印刷法によってペーストを付与した。なお、セラミック表面と電極との接着強度、特性向上を目的として、セラミック素子面をあらかじめ化学的処理、機械的処理により粗くしておくこともよい方法である。なお、Ag化合物が含まれているペーストは $AgNO_3$ 、アミド系、フェノール系またはセルロース系等の有機バインダー成分、エチルセロソルブ、ブチルカルビトールまたはアルコール等の溶剤を用い、印刷用としては粘度30000~60000cP、吹付用としては粘度100~400cPに調整して作製し、これをセラミック基板の裏面に付与した。その後、80~100℃の温度で乾燥させた後、電気炉を用い、350~850℃の範囲内の温度で焼付けし、金属微粒子層を形成した。次いで、0.01%のPd、Ptイオンが含まれている溶液中で置換処

理をした後、無電解メッキ法によりニッケル、コバルト、銅の金属膜を形成した。なお、Pd または Pt 溶液は PdCl_2 または $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を HCl または水、アルコールに溶解させ、さらに水で希釈して作製した。

次に Sn—Pb 系主体の半田材料を用いて浸漬法によりリード線を取付け、その後、フェノール系樹脂樹脂、ワックス浸透を行なって完成品とした。

本発明において、Ag 化合物の成分を含むペーストを付与し、その後 $350^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼付けすることの必要性は、セラミック基板面に安定した金属銀微粒子を形成することであり、 350°C より低い温度では樹脂成分が残る、金属電極の均一な形成が困難になるだけでなく、その接合強度も低下するので好ましくない。また、 850°C より高い温度では、金属銀粒子層が良好な状態で形成されず、金属電極を形成するためのメッキ皮膜の形成が不揃いになり、電子部品としての特性が悪化する。

上述では Ag 化合物として AgNO_3 を用いている

の含まれている溶液中で置換処理をするのは、Ag 粒子に Pd, Pt を析出させるためであり、これは本発明における重要な工程の一つである。

金属銀微粒子層は、その厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるときには（無論口は含まない）、十分その機能を発揮することができる。その厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、従来の焼付銀（厚さ $1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ）と比較して、価格的に特徴がなくなる。そして、低中負荷寿命試験において、Ag のイオンマイグレーションが発生し、電子部品としての特性のばらつきが大きくなる。それだけでなく、Ni, Co, Cu の無電解メッキにおいて、電極の輪郭が不明瞭になり、寸法外の部分にも Ni, Co, Cu が付着するという欠点を生じる。

すなわち、上述のような金属銀粒子層を形成し、その上に Pd, Pt を析出させ、さらに Ni, Co, Cu の無電解メッキをすることによって始めて、低中負荷寿命試験において、Ag イオンマイグレーションが発生しなくなるものである。無論、この下地となる Ag の層は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と非常に薄いも

が、それにかえて有機銀、 Ag_2CO_3 、酢酸銀、シアニ化銀等、焼付後に Ag が金属粒子として残る化合物を使用しても、まったく同等の効果を得ることができる。

また、ニッケルメッキ法はニッケルイオンから還元剤を用いてニッケル金属を析出させるのであるが、還元剤には次亜硫酸ナトリウムまたは水素化硼素化合物を用いることができる。そして、リード線の端子付けにおいては銅成分を含有している Ni メッキ面には Pb 成分が $50\% \sim 75\%$ 、Sn 成分が $50\% \sim 25\%$ と Pb 成分が多い半田材料を用いればよく、また銅素成分を含有している Ni メッキ面には Pb 成分が $50 \sim 25\%$ 、Sn 成分が $50 \sim 75\%$ と Sn 成分の多い半田材料を用いればよい。

銅メッキには、たとえば、金属塩として硫酸銅を、また還元剤としてホルマリンを、蝕蚀剤として EDTA を、アルカリ剤として水酸化ナトリウムを用いればよい。

金属銀微粒子を析出させた後、Pd, Pt イオン

のであり、それ自体で電極としての機能を発揮し得ないものである。

第1表、第2表および第3表に、本発明の方法の実施例と比較例を対比させて示す。

第1表に、誘電体材料である $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 系について、本発明の方法を適用したときの、実施例と比較例を対比させて示す。表の誘電特性としての誘電率 ϵ および誘電正接 $\tan \delta$ は、 20°C の温度下において 1kHz の周波数で測定した値で示しており、また低中負荷寿命試験は温度 85°C 、相対湿度 85% の高温高湿度雰囲気において、直流電圧 1000V を 1000 時間印加するという条件で実施した。絶縁抵抗は直流 1000V を 2 分間印加して測定した。

（以下余白）

第 1 表

点	金属膜粒子層の厚さ (μm)	焼付温度 の範囲 ($^{\circ}\text{C}$)	初期値 ϵ $\times 10^{-4}$	電圧依存性 の係数 $\times 10^3$	途中段階の試験値 ϵ $\times 10^{-4}$	電圧エ シの明 減さ
1	0.05	600	2240	18	2130	22
2	0.1	600	2270	16	2200	20
3	0.3	600	2340	11	2300	14
4	0.7	600	2320	12	2270	16
5	1.0	600	2300	13	2260	20
6	1.2	600	2140	26	2090	41
7	0.3	330	1645	66	1360	102
8	0.3	350	1980	30	1640	39

13

上表にかいて、点6, 7, 14は本発明の範囲外の比較例である。なお、点1~6は銀化合物含有ペーストの焼付温度を一定にし、金属膜粒子層の厚み(平均値)を変化させたもので、1 μm 以下の厚さであれば安定した特性を示していることがわかる。なお、点6にかいては、設計された電極寸法より大きく電極が形成されるため、寿命特性にかいて特性劣化が認められる。点7~14は金属膜粒子層の厚みを一定にし、焼付温度を変化させた場合の特性であり、焼付温度の低い点7は誘電率が低く、寿命特性も悪いものであった。点14は誘電正接が低く、また半田付性も悪いものであった。点16はPtイオン溶液を使用し、Niメッキを施した例であり、安定した特性を示している。また、点16はCuメッキを施した例であり、これも安定している。

第2表は圧電体材料である $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 系について、本発明の方法を適用したときの実施例と、その比較例を示す。

第 2 表

点	金属膜粒子層の厚さ (μm)	焼付温度 の範囲 ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ	初期値 電圧依存性 の係数 ($\times 10^3$)	途中段階 の試験値 電圧依存性 の係数 ($\times 10^3$)	共通係数 ($\times 10^3$)	共通係数 ($\times 10^3$)
1	0.05	600	2660	67.0	37.2	64.8	38.6
2	0.1	600	2700	68.8	38.4	67.5	36.7
3	0.3	600	2730	72.4	31.6	71.9	32.2
4	0.7	600	2740	72.0	32.4	70.7	34.4
5	1.0	600	2750	69.2	38.6	67.6	41.2
6	1.2	600	2750	65.2	41.2	60.7	50.7
7	0.3	330	2090	63.4	43.2	57.1	56.5
8	0.3	350	2670	66.5	38.6	62.4	46.1

14

9	0.3	450	2630	70.2	36.5	87.0	40.0
10	0.3	550	2700	71.8	33.7	88.8	38.7
11	0.3	700	2700	73.4	34.5	70.7	38.5
12	0.3	800	2840	68.5	37.4	84.2	41.1
13	0.3	850	2410	68.0	38.0	63.7	47.5
14	0.3	870	2140	68.2	44.0	56.3	51.0

上表において、 $\alpha 6, 7, 14$ は本発明の範囲外の比較例である。 $\alpha 1 \sim 7$ は銀化合物含有ペーストの焼付温度を 600°C 一定とし、金属銀粒子層の平均厚さを変化した場合の特性を示したもので、 $\alpha 3, 4$ 等は優秀な特性を示し、短寿命試験においていちいちよく安定した値を示している。 $\alpha 7 \sim 14$ は金属銀粒子層の厚みを $0.3 \mu\text{m}$ （平均値）一定とし、焼付温度を変化した例で、 $\alpha 7, 14$ のように本発明の範囲外の温度では誘電率、電気機械結合係数、共振抵抗等の特性値が低く、さらに寿命特性も悪いものである。

第3表はバリスタ材料である ZnO 系について、本発明の方法を適用したときの実施例と、その比較例を示す。表において、 V_{mA} はバリスタ電圧で、 1mA の電流を流したときの電極間電圧で表わしている。

（以下余白）

第 3 表

α	金属銀粒子層の厚さ (μm)	銀化合物含有ペーストの焼付温度 ($^\circ\text{C}$)	V_{mA} (V)	電圧非直線指数	
				初期値	短寿命試験後
1	0.05	600	110	54	50
2	0.1	600	112	67	53
3	0.3	600	115	68	65
4	0.7	600	114	68	65
5	1.0	600	97	50	64
6	1.2	600	84	49	40
7	0.3	330	93	67	43
8	0.3	350	98	51	68
9	0.3	450	108	63	51
10	0.3	550	111	66	62
11	0.3	700	112	67	64
12	0.3	800	113	64	60
13	0.3	850	116	69	63
14	0.3	870	118	54	48
15	0.3	600	112	64	60
16	0.6	600	114	66	62

上表において、 $\alpha 6, 7, 14$ は本発明の範囲外の例であり、特に金属銀粒子層を厚く形成した $\alpha 6$ は ZnO 系セラミックバリスタ素体に対するオーム電圧特性が悪くなり、電圧非直線指数がいちいち低く悪くなっているものである。さらに、銀化合物含有ペーストの焼付温度が本発明の範囲外である $\alpha 7, 14$ も、それぞれ特性が不安定なものである。 $\alpha 16$ は Pt イオン溶液を使用し、 Ni モッキを~~形成~~^{塗布}した例であり、安定した特性を示している。また、 $\alpha 16$ は Cu モッキを施した例であり、これも安定している。

ここには示していないが、リード筋と電極面との接合強度も従来の焼付銀電極品に比べて同等か、さらには優れた値を示している。また、一般に実施されているモッキ方法では、素体全面にモッキが形成されるが、本発明の方法はスクリーンパターンを用いることにより、端面部を残した電極形成をすることができ、コンデンサ等のエッジ部分を必要とする部品の電極形成には特に良好である。

以上のように、本発明のセラミック電子部品の製造方法は、従来の焼付電極等と比べて電極の価格が $1/10 \sim 1/20$ ですみ、特性もいぢるしく安定であり、現在の貴金属の価格高騰に十分対処できるもので、産業的価値の大なる製造方法である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第1頁の続き

- ⑦発 明 者 黒田正二
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑧発 明 者 久々原九州男
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑨発 明 者 帆足博之
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑩発 明 者 長谷川健一
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内